Über die

Oxydation methylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Cerdioxyd

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

HERMANN KRAFT

aus Kufstein

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

MÜNCHEN

Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung“

1903

Über die

Oxydation methylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Cerdioxyd

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieur) genehmigte Dissertation

vorgelegt von

HERMANN KRAFT

aus Kufstein

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

[illegible]

MÜNCHEN

Druck der Buchdruckerei der „Allgemeinen Zeitung“

1903

In Dankbarkeit

meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0082

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Wilh. Muthmann und Herrn Privatdozent Dr. Hans Hofer für die gütige Unterstützung der Arbeit und das jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszudrücken.

Einleitung.

Das Cer bildet drei Oxydationsstufen, die Cero- und Ceriverbindungen, sowie das nur in alkalischer Lösung bekannte Cersuperoxyd. Ceriderivate sind befähigt, durch Sauerstoffabgabe in die Ceroverbindung überzugehen.

Von dieser Eigenschaft ist auch bereits zur Oxydation unorganischer Körper Gebrauch gemacht worden. Organische Körper durch Cerverbindungen zu oxydieren, wurde bis jetzt nur einmal versucht. Kruis[1]) benützte nämlich das Cer als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation des Anilins mit Chloraten zu Anilinschwarz. Von dem Gedanken ausgehend, daß die Verwendungsfähigkeit der Ceriverbindungen zur Oxydation organischer Körper eine viel allgemeinere sei, wurde diese Arbeit unternommen.

Am besten geeignet für diesen Zweck schien wohl das Cerdioxyd, das durch Glühen fast aller Cerpräparate, des Karbonats, des Nitrats, Ceroxyds etc. entsteht. Gewöhnlich wird es durch Glühen des Oxalates dargestellt. Rohes Cerdioxyd ist ein braunes Pulver; reines besitzt ein gelbliches bis lachsfarbenes Aussehen und soll nach den neuesten Untersuchungen von Brauner selbst in den reinsten Formen nicht weiß sein.

Mit Ausnahme der Jodwasserstoffsäure und erwärmter konzentrierter Schwefelsäure wird es in reinem Zustande von Säuren nur langsam angegriffen.

---

[1]) Kruis, Jahresber. 1874, 1217.

Ist das Cerioxyd hingegen von geringen Mengen anderer Substanzen begleitet (gewöhnlich von Oxyden der seltenen Erdmetalle), so kann es viel leichter in Lösung gebracht werden. Salzsäure löst es diesfalls unter Chlorentwicklung, konzentrierte Schwefelsäure reduziert es unter Sauerstoffentwicklung teilweise zu Cersesquioxyd. Der beim Lösen in Schwefelsäure entweichende Sauerstoff soll nach verschiedenen Angaben ozonhältig sein.

Durch die Chlor- und Sauerstoffentwicklung gibt das Cerdioxyd den Charakter eines Superoxydes zu erkennen. Es war daher zu vermuten, daß es bei der Einwirkung auf organische Körper ein ähnliches Verhalten wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w. zeigen würde.

Vergleicht man die Brauchbarkeit des Cerdioxyds zu Oxydationen mit anderen, gewöhnlich verwendeten Oxydationsmitteln, so fällt neben einem hohen Eigengewicht unangenehm auf, daß es auf zwei Moleküle Cerdioxyd nur ein Molekül Sauerstoff abzugeben vermag.

$$2CeO_2 = Ce_2O_3 + O$$

Während also 344 g Cerdioxyd 16 g Sauerstoff zur Verwendung gestatten, liefern dieselbe Sauerstoffmenge schon 87 g Mangansuperoxyd.

Dazu kommt noch, daß reines, stark geglühtes Cerioxyd, wie schon einmal erwähnt, sehr schwer angreifbar ist. Besser reagiert technisch gewonnenes Cerdioxyd, welches beim Erwärmen mit Schwefelsäure verhältnismäßig leicht in Lösung geht. Dieses technische Produkt ist meist mit Karbonaten und Oxyden der seltenen Erdmetalle verunreinigt. Aber gerade diese Beimengungen sind für Oxydationen von großem Vorteil. Denn erstens wird das Dioxyd leichter in Reaktion gebracht und zweitens ist das darin enthaltene Praseodym zum Teil als Superoxyd vorhanden und vermehrt dadurch die Sauerstoffabgabe des Cers.

Die Beobachtung der Hyperoxydbildung beim Praseodym durch Glühen mit Ceroxyd verdanken wir den Unter-

suchungen von Marc.[2]) Derselbe hat gefunden, daß ersteres diese Oxydation bei Abwesenheit von Neodym und Lanthan wahrscheinlich fast vollständig, unter Bildung von $Pr\,O_2$, einzugehen vermag. Sind jedoch Neodym oder Lanthan dem Praseodym beigemengt, so verhindern sie zum Teil die Bildung der höchsten Sauerstoffverbindung desselben.

Dieses Verhalten des Cerdioxyds als Sauerstoffüberträger wurde von R. Meyer und Koß bestätigt.[3])

Aus den eben angeführten Gründen verwendete ich für die folgenden Versuche technisch gewonnenes Cerioxyd, das Karbonate, Phosphorsäure, Eisen, Lanthan, Praseodym- und Neodymoxyde enthielt und einen Cerdioxydgehalt von 66 bis 68 Proz. besaß.

Dieses technische Präparat stellte ein hellrotbraunes, sehr feines Pulver vor. 2.9626 g desselben verloren nach zweistündigem Erhizen auf 110^0 0.0600 g an Gewicht. Aus dieser Gewichtsabnahme berechnet sich ein Wassergehalt von 2.63 Proz.

Es war meine Aufgabe, die Einwirkung des Cerioxydes auf methylierte, aromatische Kohlenwasserstoffe zu studieren, um durch direkte Oxydation derselben zu Aldehyden zu gelangen. Die meisten Oxydationsmittel führen außer bei den nachstehend angegebenen zur Säure.

Chromylchlorid verwandelt die CH_3 Gruppe nach der Etard'schen Reaktion[4]) in die COH Gruppe.

Angaben zur Darstellung von Aldehyden aus Kohlenwasserstoffen mittelst Oxyden sind schon des öftern in der Literatur verzeichnet worden.

So hat sich die Société chimique des usines du Rhône[5]) ein Verfahren zur Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe patentieren lassen. Sie arbeitet, ihren Angaben zufolge, in schwefelsaurer Lösung unter langsamer Zugabe von Braunstein.

---

[2]) Marc., Ber. 35, 2370.

[3]) K. J. Meyer und M. Koß, Ber. 35, 3740.

[4]) Etard, Ber. 17, 1462.

[5]) D. R.-P. 101,221 und Patentmeldung P. 25,232.

In dem franz. P. 294,490 beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik eine Darstellung von Nitrobenzaldehyden aus Nitrotoluolen durch Erhitzen derselben mit Pyrolusit bei Abwesenheit von Schwefelsäure.

Das gleiche Ziel erreichte sie durch Erhitzen von Mangandioxyd in einem Rohre auf 210—250° unter Darüberstreichen von Nitrotoluol.

Auch andere Oxyde können demselben Zwecke dienen. So stellt die vorher genannte Fabrik Aldehyde aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Nitroderivate durch Oxydation mit Nickel- oder Cobaltoxyden bei 90—100° her.[6]) Letztere werden dabei zu Oxydulverbindungen reduziert. Ähnlich wirken Nickelsalze unter Zusatz von Chlorkalk, welcher bekanntlich daraus Nickeloxyd erzeugt. Durch diese Regeneration des Ni_2O_3 mittelst des Hypochlorits wird der Prozeß wesentlich vereinfacht.

Ich versuchte zunächst eine Einwirkung des Cerdioxyd auf Toluol durch Erhöhung der Temperatur von der des siedenden Wasserbades bis zu 200° zu erzielen. Wie jedoch infolge der Schwerangreifbarkeit des Cerdioxyds vorauszusehen, war nicht die geringste Oxydation des Toluols nachweisbar.

Bessere Resultate konnten mit der Cerverbindung beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung erzielt werden. Von großem Einfluß ist dabei die Temperatur und die Konzentration der Säure. Erhitzte ich nicht genügend, so wurde das Cermaterial kaum angegriffen, wenn zu hoch, trat starke Verharzung ein. Am besten bewährte sich eine Konzentration von 65 Proz.

Sehr interessant erschien es, zuerst die Oxydation des o-Nitrotoluols zu o-Nitrobenzaldehyd, dem Ausgangsmaterial für die Indigodarstellung, zu versuchen. Es entstand wohl beim Erhitzen des o-Nitrotoluols mit Cerdioxyd und Schwefelsäure o-Nitrobenzaldehyd, jedoch in ganz geringer Menge. Dies ist dadurch zu erklären, daß Methyl unter dem Einfluß negativer Gruppen (NO_2) in Orthostellung durch saure Oxydationsmittel sehr schwer angegriffen wird. Leichter ge-

---

[6]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 27,546.

lingt es ja mit alkalischen Oxydationsagentien. Auch in dem Patente der Société chimique des usines du Rhône ist die schwierige Einwirkung des Braunsteins und der Schwefelsäure auf o-Nitrotoluol erwähnt.

Besser musste es jedenfalls mit den nichtsubstituierten, reinen Kohlenwasserstoffen gelingen. Die Annahme erfuhr auch eine Bestätigung bei der Oxydation des Toluols. Als Resultat der Reaktion konnte ich hierbei außer Benzaldehyd noch Benzoësäure, p-Benzyltoluol und Anthrachinon konstatieren.

Der Benzaldehyd ist das Hauptprodukt, welches sich bei der Oxydation gebildet hatte. Er wurde in Ausbeuten bis zu 22 Proz. erhalten. Das Toluol wird also zum größten Teil zu Aldehyd oxydiert.

Dem Zustandekommen des Aldehyds, resp. der Säure mußte unbedingt die Bildung des Benzylalkohols vorhergegangen sein. Er wurde jedoch unter den Reaktionsprodukten nicht aufgefunden.

Der Grund, daß im vorliegenden Falle größere Quantitäten desselben in freiem Zustande nicht bestehen konnten, ist wohl dem kondensierenden Einfluß der ziemlich konzentrierten Schwefelsäure zuzuschreiben, die ihn teilweise in höhere Kohlenwasserstoffe verwandelte, teilweise verharzte. Bei allen Versuchen konnten harzartige Körper beobachtet werden. Ohne die Gegenwart des Alkohols ist auch die Bildung von p-Benzyltoluol und Anthrachinon nicht gut zu erklären.

Dies geht gleichfalls aus einer von M. Weiler[7]) veröffentlichten Untersuchung über die Oxydation von methyliert-aromatischen Kohlenwasserstoffen hervor, welche er zu dem Zwecke unternommen hatte, um Diphenylmethanabkömmlinge zu erhalten. Beim Toluol konnte er dabei eine geringe Menge von Benzylalkohol abscheiden, der, weil Weiler mit Eisessig operierte, jedenfalls als Acetat vorhanden und in dieser Form vor der kondensierenden Wirkung der Schwefelsäure geschützt war. Bei höheren Kohlenwasserstoffen, z. B. Mesitylen, gelang ihm dagegen die Isolierung des Alkohols nicht mehr.

[7]) M. Weiler, Ber. 33, 464.

Unter den Nebenprodukten der Oxydation des Toluols mit Cerdioxyd fand sich fast in gleicher Menge mit Aldehyd ein Kohlenwasserstoff, der nach öfterem Fraktionieren im Vacuum als ein klares, stark lichtbrechendes Oel gewonnen wurde. Die Elementaranalyse wies auf eine prozentische Zusammensetzung von $C_{14}H_{14}$ hin. Nach den Bedingungen der Oxydation konnte dies Ditolyl, Dibenzyl oder p-Benzyltoluol sein. Dibenzyl war von vornherein ausgeschlossen, da dasselbe fest ist. Es war daher nur zwischen Ditolyl und p-Benzyltoluol zu entscheiden. Aus dem Siedepunkt einen Schluß zu ziehen ist nicht möglich, da derselbe bei beiden Kohlenwasserstoffen in ziemlich gleicher Höhe liegt. Dagegen mußte die Oxydation den gewünschten Einblick in die Konstitution liefern.

Mit Kaliumpermanganat entstand p-Benzoyl-Benzoësäure, so daß also der Kohlenwasserstoff p-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (4-Methophenylmethanphenyl) vorstellte. Wahrscheinlich gemacht wird dies auch durch den Siedepunkt und den Umstand, daß bei der Behandlung mit Permanganat durch oxydative Spaltung Benzoësäure entsteht; ferner liefert der Kohlenwasserstoff beim Nitrieren mit konz. Salpeter- und Schwefelsäure in der Kälte eine Nitrosäure, die sich ihrem Schmelzpunkt von 237° und ihrem sonstigen Verhalten nach mit der schon von Plascuda beschriebenen Dinitrobenzoylbenzoësäure deckt.

Auch Weiler hatte bei der Oxydation des Toluols mit Pyrolusit p-Benzyltoluol neben der Orthoverbindung festgestellt. Letztere wurde bei den Cerdioxyd-Versuchen nicht erhalten.

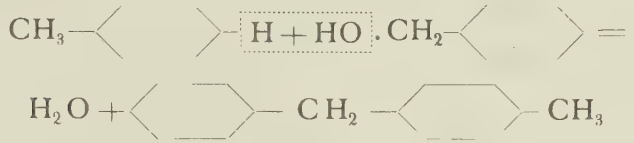
Die Bildung von Diphenylmethanen scheint überhaupt eine allgemeine Reaktionsweise der Dioxyde zu sein. Denn Moritz und Wolffenstein[8]) bekamen durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Persulfat Dibenzyle oder Diphenyle, J. Ris und Simon,[9]) sowie Green und Wahl[10]) mit Hypochlorit oder anderen alkalischen Oxy-

[8]) Moritz und Wolffenstein, Ber. 32, 432 und 2531.

[9]) Ris und Simon, Ber. 30, 2618.

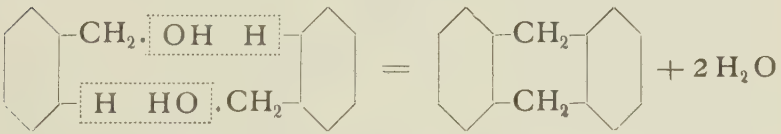
[10]) Green und Wahl, Ber. 30, 3097; siehe auch Bad. An.- und Sodaf. D. R.-P. 84,893 und Witt, Ber. 30, 2660.

dationsmitteln bei p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure Abkömmlinge des Dibenzyls. Die Entstehung des p-Benzyltoluols erklärt sich dadurch, daß intermediär gebildeter Benzylalkohol mit Toluol unter dem kondensierenden Einfluß der Schwefelsäure Wasser abspaltet, und zwar nach folgender Gleichung:

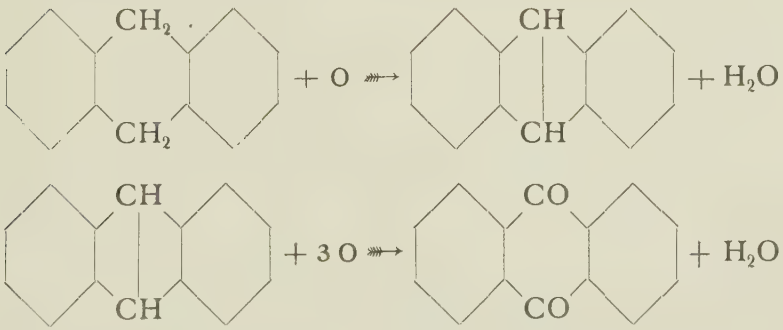


Beispiele solcher Kondensationsreaktionen von aromatischen Alkoholen hat bereits V. Meyer[11]) angegeben.

Interessant erschien das Auftreten von Anthrachinon, welches in geringer Menge (1 Proz.) bei jedem Versuche entstand. Die Reaktion erfolgt in der Weise, daß sich zwei Benzylalkoholmoleküle unter zweifacher Wasserabspaltung zu Dihydroanthracen vereinigen.



Das Dihydroanthracen wird sofort weiter zu Anthracen und letzteres schließlich zu Anthrachinon oxydiert.



11) V. Meyer, Ber. 6, 963.

Eine andere Möglichkeit wäre noch die, daß das Anthrachinon sich aus eventuell entstandenem o-Benzyltoluol gebildet hätte.

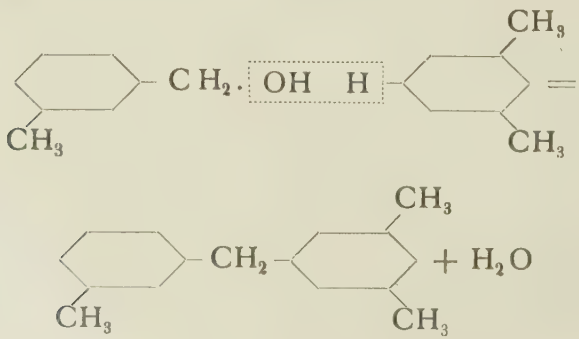
Von Wichtigkeit war das Studium des Verhaltens der Xylole bei der Oxydation mit Cerdioxyd und Schwefelsäure um so mehr, als die verschiedenen Oxydationsmittel, wie z. B. Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Chromsäure etc., eine Reihe verschiedener Produkte ergeben. Es konnten hier eines oder beide Methyle der oxydierenden Einwirkung unterliegen und die entsprechenden Toluyl-, bezw. Phtalaldehyde oder die sich davon ableitenden Säuren entstehen. Wie sich bei den Versuchen herausstellte, lieferte sowohl meta- wie para-Xylol Toluylaldehyd und keinen Phtalaldehyd.

Beim Behandeln des m-Xylols, des der Oxydation am schwersten zugänglichen der Dimethylbenzole, mit Dioxyd und Säure resultierten in viel schlechteren Ausbeuten als beim Toluol m-Toluylaldehyd, m-Toluylsäure und Trimethyldiphenylmethan. Anthracenderivate konnten nicht isoliert werden, ebensowenig ein Alkohol.

m-Toluylaldehyd (m-Methylbenzaldehyd) wurde in einer Ausbeute bis zu 6 Proz. erhalten.

Die m-Toluylsäure hatte sich nur in ganz geringer Menge gebildet.

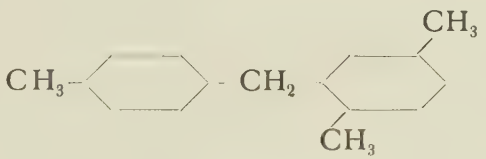
Wie beim Toluol war auch ein hochsiedender Kohlenwasserstoff entstanden, der nach Analogie des beim Toluol gefundenen Benzyltoluols ein Trimethyldiphenylmethan von folgender Konstitution sein mußte:



Leider war es nicht möglich, außer der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse des Kohlenwasserstoffes genügende Beweismittel dafür zu erbringen, denn die bei der Oxydation entstehende Säure war in zu geringer Menge vorhanden, als daß ich sie hätte genauer untersuchen können.

Leichter als auf m-Dimethylbenzol wirkte das Cerdioxyd auf p-Xylol ein, welches p-Toluylaldehyd, p-Toluylsäure und jedenfalls wieder ein Trimethyldiphenylmethan ergab. Die Ausbeuten verbesserten sich erheblich gegenüber den beim m-Xylol erhaltenen, besonders jene des Kohlenwasserstoffes. Es verhält sich Cerdioxyd also gegen Xylole ähnlich wie andere saure Oxydationsmittel, indem die Meta-Verbindung die beständigste ist.

Der bei der Oxydation des p-Xylols erhaltene Abkömmling des Diphenylmethans kann nur folgende Formel besitzen:



Für dieses Trimethyldiphenylmethan spricht die Analyse, die Molekulargewichtsbestimmung und die bei der Oxydation desselben erhaltene Terephtalsäure.

Erwähnen möchte ich noch, daß ich sowohl vom meta- als auch vom p-Toluylaldehyd die bisher unbekannten Urethanderivate und das noch nicht beschriebene p-Tolylidensemicarbazon hergestellt habe. Diese Körper sind ohne große Mühe rein zu erhalten und besonders das Carbazon zur Identifizierung der Aldehyde sehr geeignet im Gegensatz zu den Hydrazonen, welche leicht einer Zersetzung unterliegen.

Bei diesen Oxydationsversuchen von methylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Cerdioxyd bei Gegenwart von 65prozentiger Schwefelsäure entstehen also in der Tat Aldehyde, deren Menge jedoch bei den Dimethylbenzolen

ziemlich gering ist; außerdem wurden in allen Fällen auch Diphenylmethanderivate gewonnen, in besonders großer Ausbeute beim p-Xylol.

Trotz der relativ nicht hohen erhaltenen Aldehydausbeute dürfte vielleicht diese Arbeit eine Anregung geben, Ceriverbindungen als Oxydationsmittel zu versuchen. Denn, wie gerade Bunte auf dem letzten internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin hervorhob, harren die großen, bei der Glühstrumpffabrikation erhaltenen Cernebenprodukte immer noch einer Verwendung. In dem als Ausgangsmaterial für die Glühkörper in Betracht kommenden Monazit befindet sich das Ceroxyd in viel größerer Menge als das Thoriumoxyd (selten bis 10 Proz.), ein Umstand, welcher bei der Herstellung der Glühstrümpfe um so unangenehmer ins Gewicht fällt, als zu denselben etwa 99 Proz. Thoroxyd auf 1 Proz. Ceroxyd benötigt werden.

Experimenteller Teil.

I. Oxydation des o-Nitrotoluols mit Cerdioxyd in schwefelsaurer Lösung.

Zu 7 g o-Nitrotoluol wurden 120 g 33proz. Schwefelsäure gegeben und hierauf Cerdioxyd nachgeschüttet. Es trat keine Einwirkung ein.

Deshalb wurde durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure der Gehalt der Flüssigkeit an $H_2 SO_4$ auf etwa 65 Proz. gebracht mit der Absicht, durch die konzentriertere Säure eine Reaktion zu erzielen. Das Gemisch erwärmte sich unter teilweiser Lösung der Ceriterden.

Innerhalb einer halben Stunde gab ich dann unter Erwärmung 75 g Cerdioxyd hinzu.

Beim Destillieren mit Wasserdampf ging erst unzersetztes o-Nitrotoluol über, das mit Bisulfit behandelt wurde. Die weiteren Destillate extrahierte ich mit Äther. Der Extrakt wurde gleichfalls mit saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt und letzteres mit dem gleichen, aus Nitrotoluol gewonnenen Auszug vereinigt. Nach dem Zersetzen mit Natriumkarbonat und darauffolgendem Ausäthern blieb beim Abdunsten des Äthers eine geringe Menge eines Körpers zurück, der sublimierte und in Nadeln kristallisierte. Demnach schien es wahrscheinlich, daß o-Nitrobenzaldehyd vorlag.

Die von dem Bisulfit abgehobene ätherische Lösung wurde von dem Äther befreit. Es restierte ein Öl, in welchem sich gelbliche Nädelchen ausschieden. Vielleicht stellen dieselben einen Nitrokörper des Diphenylmethans dar.

Bei der Wasserdampfdestillation blieb ein Gemisch von Cerosulfat und Schwefelsäure zurück. Nach dem Filtrieren des ersteren und Ausäthern der Lösung schieden sich beim Verdunsten aus dem Äther gelbliche und flache farblose Kristalle ab, welche infolge ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnten. Wahrscheinlich war die in Wasserdampf schwer flüchtige o-Nitrobenzoësäure darunter.

Ich versuchte auch durch konzentrierte $H_2 SO_4$ bessere Aldehydausbeuten zu erzielen. Dabei entstanden jedoch zum größten Teil harzige Produkte.

II. Oxydation des Toluols mit Cerdioxyd in schwefelsaurer Lösung.

Um die nötigen Anhaltspunkte über den Verlauf der Reaktion und über die Versuchsanordnung zu erhalten, führte ich zuerst einen kleinen Versuch in folgender Weise aus.

In einen Rundkolben wurden 450 g Schwefelsäure (65 proz.) mit 20 g Toluol gegeben. Ein Teil des letzteren löste sich dabei mit schwach gelblicher Färbung auf. Das Gefäß war mit einem Walterschen Kühler versehen, durch dessen Mitte ein Rührer eingeführt werden konnte. Außerdem befand sich an dem Kolben ein Einwurfstrichter und ein Thermometer. Unter konstantem Rühren wurden innerhalb einiger Stunden nach und nach 130 g Cerdioxyd eingetragen und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 60^0 trat die Reduktion der Ceri- zur Cerostufe ein, indem die braune Farbe des Dioxyds in die gelbe des Cerosulfats überging. Ich hielt das Reaktionsgemisch während des Eintragens auf dieser Temperatur. Unangenehm machte sich bei nicht sehr vorsichtiger Zugabe des Cermaterials die aus den Karbonaten entwickelte Kohlensäure bemerkbar, indem sie durch ihre momentane Entwicklung Oxydationsmaterial unter Mitreißen von Toluoldämpfen herausschleuderte. Durch eine andere Anordnung der Apparatur konnte

bei den späteren Versuchen dieser Uebelstand zum größten Teil vermieden werden.

Der Kolbeninhalt bildete bald einen konsistenten Brei, der sich schwer verrühren ließ. Daher wurden noch weitere 300 cm^3 Schwefelsäure (65 proz.) zugegeben.

Um die Reaktion zu vervollständigen, erhitzte ich noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Am Schlusse war alles Cerisulfat in Cerosulfat umgewandelt, denn eine Probe zeigte mit Alkohol keine Reduktionserscheinungen mehr.

Nach dem Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser wurde mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging das noch vorhandene unangegriffene Toluol über, wie sich durch den Geruch feststellen ließ. Dann folgte ein gelbliches Öl, das anfangs in Wasser schwebte, später aber zum größten Teil auf den Boden sank. Zu erwähnen wäre dabei das Auftreten eines eigentümlichen, nicht näher zu charakterisierenden Geruches; ferner daß die Destillate sauer reagierten.

Die anfänglich übergehenden Anteile wurden von den folgenden getrennt, aufgefangen und untersucht.

Nach dem Extrahieren mit Äther wurden sie mit Natriumbisulfit geschüttelt. Es schied sich hierbei eine ziemliche Menge von weißen, in Wasser löslichen Kristallblättchen der Bisulfit-Verbindung des Benzaldehyds ab. Durch Zusatz von Wasser brachte ich dieselbe in Lösung, trennte davon die ätherische Schichte und versetzte den wässerigen Auszug mit einer Natriumkarbonatlösung. Dieser Vorgang wurde durch Erwärmung befördert, so daß dabei gelbe Öltröpfchen entstanden, die ich ausätherte. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl besaß den Geruch nach bitteren Mandeln und lieferte mit essigsaurem Phenylhydrazin einen gelben Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schöne, gelbliche Nadeln des Benzylidenphenylhydrazons[12]) $C_6H_5 . CH{=}N_2H . C_6H_5$ bildete. Das Hydrazon besaß einen Schmelzpunkt von 154°. Dem Lichte ausgesetzt färbte es sich rötlich, welche Färbung in der Dunkelheit wieder ver-

[12]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 134.

schwand. Durch dieses Verhalten stellt sich dasselbe in die Klasse der phototropen Körper.

Der von der Bisulfitlösung getrennte Ätherauszug wurde mit doppelt-kohlensaurem Natrium behandelt, um das Schwefeldioxyd und die etwa bei der Oxydation entstandene, organische Säure zu binden. Mehrere solcher Karbonatauszüge aus einer größeren Anzahl von Versuchen ergaben beim Versetzen mit Salzsäure einen weißen Niederschlag, der sich nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol durch seinen Schmelzpunkt als Benzoësäure erwies. Leider waren die Quantitäten der Benzoësäure so gering, daß nicht einmal eine Analyse ausgeführt werden konnte.

Die von der Behandlung mit Natriumkarbonat restierende ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Chlorcalcium versetzt, um Feuchtigkeit und eventuell gebildeten Benzylalkohol zu entfernen. Nach längerem Stehen goß ich den Ätherextrakt vom Trockenmittel ab und wusch den Chlorcalciumrückstand mit wasserfreiem Äther aus. Es fanden sich jedoch im Chlorcalcium keine nennenswerten Spuren von Benzylalkohol.

Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren einige Kubikzentimeter eines gelben Öles, welches zur Orientierung über die vorliegenden Substanzen bei vermindertem Druck fraktioniert wurde. Erst gingen bei 47 mm Druck und bei einer Temperatur bis 40° ziemliche Mengen Toluol über. Dann stieg das Thermometer rasch bis 170°, um hernach langsam auf 200° anzusteigen. Bei 176° ging die Hauptmenge des Destillates, ein klares, stark lichtbrechendes Öl, über. Von 180° an nahmen die Übergänge eine etwas grünliche Farbe an und hatten brenzlichen Geruch. Als Rückstand verblieb ein dickflüssiges braunes Öl.

Die zweiten Anteile des bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Destillates wurden ebenso, wie vorher angegeben, behandelt. Auch hier fand ich etwas Benzaldehyd, welcher fuchsinschweflige Säure entfärbte und an der Luft sich rasch zu Benzoësäure oxydierte. Das in Äther gelöste Öl zeigte bei der Vacuumdestillation dasselbe Verhalten wie oben mit dem Unterschiede, daß sich aus dem

nach dem Fraktionieren restierenden Öl einige gelbe Kriställchen ausschieden.

Der Vorversuch macht also ersichtlich, daß die erwartete Reaktion, die das Entstehen von Benzaldehyd vermuten ließ, in der Tat eintrat. Daneben hatte sich eine ziemliche Menge eines hochsiedenden Körpers gebildet, der seinem ganzen Verhalten nach ein Kohlenwasserstoff zu sein schien.

Um die Zusammensetzung dieser Substanz feststellen zu können, unternahm ich eine größere Anzahl von Versuchen, welche ich in etwas abgeänderter Weise ausführte.

30 g Toluol und 800 cm^3 Schwefelsäure (65proz.) wurden im siedenden Wasserbade erwärmt und unter kräftigem Rühren innerhalb 3—4 Stunden 200 g Cerdioxyd dazugeben. Nach dieser Zeit war letzteres in einen dicken Brei von $Ce_2 (SO_4)_3$ verwandelt, auf dem eine bräunliche, harzartige Masse schwamm.

Den Kolbeninhalt versetzte ich dann mit einer größeren Menge Wassers und destillierte mit überhitztem Wasserdampf ab. Die ersten Anteile, welche der Hauptsache nach das unveränderte Toluol enthielten, wurden für sich aufgefangen und verarbeitet (Dest. A.). Die später übergehenden Öle waren schwerer als Wasser und wenig flüchtig, sodaß bis zum Verschwinden der milchigen Trübung etwa noch fünf Liter übergetrieben werden mußten. (Dest. B). Im Kühlrohr hatten sich im Verlauf der Destillation haarartig geschlungene, gelbglänzende Fäden abgesetzt. Sie waren in Äther schwer löslich und erwiesen sich durch die Oxyanthranolreaktion als Anthrachinon.

Untersuchung des Destillates A.

Das Destillat A versetzte ich mit etwas Äether, wodurch eine durch Wasser entstandene Trübung entfernt wurde. Die klare, fast farblose Flüssigkeit schied beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium die weißen Blättchen der Benzaldehyddoppelverbindung ab. Letztere wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit dem Bisulfitauszug des

Destillates B vereinigt. Die nach dem Ausschütteln verbleibende ätherische Schichte wurde mit wässerigem Natriumkarbonat entsäuert und die entstandene Salzlösung in der schon vorhin erwähnten Weise zur Abscheidung der Säure verwendet. Vom Aldehyd und der Säure befreit, trocknete ich die Ätherlösung mit Calciumchlorid und dampfte den Äther ab. Dabei schieden sich am Schluß einige gelbe Nadeln ab, welche als Anthrachinon identifiziert werden konnten. Nach dem Absaugen derselben wurde die restirende, gelbe Flüssigkeit im Vacuum destilliert.

Nach dem Abdestillieren des Toluols (10.3 g) stieg das Thermometer bei einem Druck von 15—13 mm rasch auf 150°. Im Kölbchen war nur wenig Substanz verblieben. Bei der Fortsetzung des Fraktionierens gingen von 150° bis 170° und 13—11 mm Druck 2.4 g eines anfangs klaren, später gelben Öles über, welches dann mit den entsprechenden Anteilen des Destillates B vereinigt wurde. Zurück blieb ein braungefärbtes Öl, das ich ebenfalls mit dem gleichen Rückstand des Destillates B zusammenbrachte.

Untersuchung des Destillates B.

Die bei der Wasserdampfdestillation später übergegangenen Teile wurden mehrmals mit Äther extrahiert und hierauf mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, um die Löslichkeit des Äthers im Wasser zu vermindern. Aus dem ätherischen Auszug kristallisierte beim Schütteln mit Natriumbisulfit im Scheidetrichter wieder die Aldehyddoppelverbindung aus. Nach dem Lösen der letzteren in Wasser vereinigte ich sie mit der sauren Sulfitlösung des Destillates A. Mit Soda erwärmt, gaben diese, den gesamten Aldehyd enthaltenden Lösungen, den obenauf schwimmenden Benzaldehyd und eine Emulsion desselben. Die Emulsion wurde von dem Aldehyd abgelassen, mehrmals ausgeäthert und mit dem vorhin abgehobenen Öl vereinigt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieben 5 g Benzaldehyd zurück. Dies entspricht einer Ausbeute von 15 Proz. Zieht man die

zurückgewonnene Toluolmenge von 10.3 g (34 Proz.) ab, so beläuft sich die Ausbeute auf 22 Proz. der theoretisch möglichen Menge.

Betrachtet man die Ausnutzung des Cermaterials zur Bildung des Aldehyds, so ergibt sich, daß die angewandten 200 g Cerdioxyd 20 g Toluol in den Benzaldehyd zu verwandeln vermöchten. Trotz der Hälfte Ueberschuß an Toluol wurden jedoch tatsächlich nur 22 Proz. des Oxydationsmaterials zur Aldehyderzeugung verwendet.

Dem ätherischen Extrakt des Destillates B entzog ich nach der Entfernung des Aldehyds die Säuren mit Natriumkarbonat. Ich trennte dann den Äther von der wässerigen Flüssigkeit und trocknete ersteren mit Chlorcalcium. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, aus dem Anthrachinonnadeln auskristallisierten. Dieselben wurden filtriert und das Filtrat bei vermindertem Luftdruck destilliert. Als erste Fraktion erhielt ich bei einer Temperatur bis 150° und 15—10 mm Druck 0.4 g einer klaren Flüssigkeit. Von 150°—180° und 10 mm Druck ging 1 g eines Öles über, das von 160° an gelblich zu werden begann und einen brenzlichen Geruch zeigte.

Als Rückstand blieb ein bräunliches Öl, das beim Stehen zu einem Kristallbrei erstarrte. Die Kristalle wurden auf einer Tonplatte getrocknet, mit Äther gedeckt und aus Benzol umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel schieden sich gelbe Nadeln aus, die bei 278° schmolzen. Nach dem Schmelzpunkt, der Flüchtigkeit mit Wasserdampf und dem Verhalten gegen Lösungsmittel wie Äther, Benzol zu schließen, waren dieselben Anthrachinon. Ein sicherer Beweis für die Anwesenheit des letzteren wurde durch die folgenden Reaktionen geliefert.

Versetzte ich die Kristalle mit Natronlauge und Zinkstaub, so entstand beim Erhitzen eine schöne, rote Färbung, welche nach kürzerem Stehen besonders deutlich wurde.

Nach längerem Stehen verschwand die rote Farbe unter Abscheidung von Anthrachinon (Liebermann'sche Oxanthranol-Reaktion).

Ebenso gab das Anthrachinon, nach der Reaktion von Claus[13]), beim Vermischen mit Natriumamalgam und Schütteln mit alkoholfreiem Äther auf Zusatz einiger Tropfen Wasser eine rote Färbung. Beim Versetzen des Gemenges von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol entstand eine grüne Farbe, die beim Schütteln unter Luftzutritt wieder verschwand.

Das Anthrachinon hatte sich in einer Menge von 0.2 g gebildet. Dies würde einer Ausbeute von beinahe einem Prozent entsprechen.

Sämtliche im Vacuum von 150°—200° erhaltenen Fraktionen der fünf Versuche wurden nochmals bei vermindertem Druck fraktioniert und hierauf, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten, über freier Flamme destilliert. Die bei 269—270° (Barmst. 710 mm) übergehenden Teile lieferten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0.1690 g Substanz gaben 0.1327 H_2O u. 0.5695 g CO_2
II. 0.2606 g „ „ 0.1928 „ „ 0.8773 g „

Gef.:	I.	II.
	91.91 Proz. C	91.82 Proz. C
	8.72 „ H	8.22 „ H

Aus den Analysenresultaten ergibt sich, daß der Körper ein Kohlenwasserstoff ist. Annähernd stimmt die prozentische Zusammensetzung auf $C_{14}H_{14}$ mit 92.31 Proz. C und 7.67 Prozent H.

An Ausbeute entstanden von dem einmal fraktionierten, rohen Kohlenwasserstoff 17 Prozent.

Der für die Analysensubstanz gefundene, unkorrigierte Siedepunkt von 269—270° würde mit dem von Ador und Rilliet[14]) für p-Benzyltoluol angegebenen übereinstimmen. Korrigiert man denselben nach einer von Crafts angegebenen Korrektionstabelle[15]) für Diphenylmethan, so erhöht sich der Siedepunkt um etwa 3° auf 273°. Letztere

[13]) Claus, Ber. 10, 927.
[14]) Ador und Rilliet, Ber. 12, 2301.
[15]) J. M. Crafts, Ber. 20, 713.

Temperatur müßte eine weitere Korrektion erfahren, nachdem infolge der geringen Substanzmengen bei der Destillation nur die Quecksilberkugel des Thermometers im Dampf gehalten werden konnte. Unter Anrechnung dieser beiden Faktoren nähert sich dann der Siedepunkt dem von Zinke[16]) als korrigiert angegebenen, welcher allerdings nur um 2° von dem des Ditolyls abweicht. Zur Feststellung der Konstitution oxydierte ich den Kohlenwasserstoff mit Permanganat.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat.

3.89 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 1 Liter einer 2proz. Permanganatlösung zehn Stunden auf dem Wasserbade unter kräftigem Durchrühren erwärmt. Nach dieser Zeit waren nur noch einige Öltröpfchen auf der Oberfläche vorhanden. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert und das rotgefärbte Filtrat zur Entfärbung mit Alkohol erwärmt. Nach abermaligem Filtrieren schied das noch warme Filtrat mit konzentr. Chlorwasserstoffsäure einen weißen, flockigen Niederschlag von stechendem Geruche aus. Als derselbe einige Zeit gestanden, setzte er sich als ein Aggregat von weißen, glänzend flimmernden Blättchen mit blauer Fluoreszenz ab.

Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser, in welchem die Kristalle ziemlich schwer löslich waren, sonderten sich an der Oberfläche sternartig gruppierte Blättchen ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, Nädelchen vom Schmelzpunkt 121° gaben. Dieser Körper charakterisiert sich hiermit als Benzoësäure, welche durch oxydative Spaltung des Kohlenwasserstoffs entstanden war.

Die Hauptquantität der Kristalle, die sich bei der Kristallisation aus Wasser gebildet hatten, befand sich jedoch am Boden des Gefäßes. Sie waren von asbestfaserartigem Aussehen, sublimierten und lösten sich in Alkohol und

16) Zinke, Beilst. II, 237.

Äther. Aus Alkohol kristallisierten weiße atlasglänzende Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 194—195°.

Die Ausbeute der einmal aus Wasser umkristallisierten Säure belief sich auf 1 g, resp. 20 Proz.

Der Schmelzpunkt und die oben erwähnten Eigenschaften stimmen auf p-Benzoylbenzoësäure[17]). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$.

Um diesen Befund sicher zu stellen, versuchte ich, den Methylester zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die in Methylalkohol gelöste Säure mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und nach der Sättigung die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Auf Zusatz von Wasser fiel der Ester als ein weißer Körper heraus, der abgesaugt wurde. Um eventuell nicht esterifizierte Säure zu entfernen, wusch ich den Niederschlag mit einer Natriumkarbonatlösung und verdrängte letztere wieder mit Wasser. Beim Umkristallisieren des Esters resultierten Nadeln vom Schmelzpunkt 107—108°. Dies stimmt in der Tat mit dem von Plascuda[18]) angegebenen Schmelzpunkt des p-Benzoylbenzoësäuremethylesters $C_{14}H_9O_3.CH_3$ überein.

Es besteht infolgedessen kein Zweifel, daß die Säure p-Benzoylbenzoësäure war und weiterschließend, daß bei der Oxydation mit Cerdioxyd p-Benzyltoluol ein Diphenylmethanderivat entstanden war. Wäre der Kohlenwasserstoff ein Ditolyl gewesen, so hätte sich mit Permanganat Diphenyldicarbonsäure bilden müssen.

Ein weiterer Beweis, daß der bei der Oxydation des Toluols mit Cerdioxyd entstandene Kohlenwasserstoff das Benzyltoluol ist, konnte durch Behandeln desselben mit Salpetersäure geliefert werden. Dabei entsteht die Nitrobenzoylbenzoësäure, indem die HNO_3 sowohl oxydierend wie nitrierend wirkt. Ich verfuhr folgendermaßen:

Zu 3 g des Kohlenwasserstoffs wurde unter Kühlung das fünffache Volumen eines Nitriergemisches von gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure (sp. G. 1.4) und konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Nach zweitägigem Stehen

[17]) Beilst. II, 1705.

[18]) Plascuda, Ber. 7, 988.

war ein rotbrauner Kristallbrei entstanden, der mit Wasser verdünnt und sodann abgesaugt wurde. Eine breiige Masse blieb zurück, die sich in Äther leicht löste. Beim Stehen über H_2SO_4 im Exsikator verflüchtigte sich zum Teil der Nitrokörper, indem er sich in der Säure mit grüner Farbe löste.

Die Hälfte des nitrierten Produktes wurde mit Benzol behandelt. Dabei blieb ein Teil der Kristalle ungelöst. Durch Kolieren mit einem Filtriertuch trennte ich sie von der Benzollösung, trocknete sie auf Ton und deckte dieselben mit Benzol. Aus Benzol umkristallisiert, zeigten die Kristalle mit Lackmus saure Reaktion und entwickelten mit Soda Kohlensäure. Durch diese Reaktionen kennzeichnet sich der Körper als eine Säure.

In Natriumkarbonat löste sich die Säure glatt und mit gelber Farbe auf. Zur Entfärbung wurde die Natriumsalzlösung mit Tierkohle gekocht und filtriert. Auf Zusatz von Chlorwasserstoff fiel aus der fast farblos gewordenen Lösung ein schwach gelblich gefärbter Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 237° lag. Zur Analyse reichte die Substanz leider nicht; jedoch konnte nach der Lassaignéschen Methode deutlich Stickstoff nachgewiesen werden. Es dürfte daher die vorliegende Säure nach ihrer Entstehungsweise und ihren sonstigen Eigenschaften mit der schon von Plascuda[19]) durch Nitrieren der p-Benzoylbenzoësäure erhaltenen Dinitrobenzoylbenzoësäure identisch sein. Aus der von den Kristallen getrennten benzolischen Lösung gelang es nicht, einen anderen Nitrokörper zu isolieren.

Die andere Hälfte des Nitroproduktes wurde zur Ueberführung in den Amidokörper mit Zinn und Salzsäure reduziert. Nach dem Ausfällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff dampfte ich die schwach saure Lösung ein und setzte das Amin mit Kalilauge in Freiheit. Dasselbe wurde ausgeäthert und der Äther durch Abdestillieren entfernt. Da sich das zurückbleibende Reduktionsprodukt nicht kristallinisch erhalten ließ, erwärmte ich es zur Herstellung des

---

[19]) Plascuda, Ber. 7, 988.

Acetylderivates mit Essigsäureanhydrid. In Wasser gegossen, fiel eine Acetylverbindung aus, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol kleine, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 235° bildete. Zur Ausführung einer vollständigen Analyse genügte die entstandene kleine Menge nicht.

Der bei der Wasserdampfdestillation des Cerdioxyd im Kolben verbliebene Rückstand gab beim Abnutschen fast weißes Cerosulfat und ein durch Eisen gelb gefärbtes Filtrat. Aus dem $Ce_2(SO_4)_3$ könnte man durch Digerieren mit Soda das Cerkarbonat erhalten und aus diesem durch nicht zu starkes Glühen das Oxydationsmittel wieder regenerieren. Einfacher wäre es, das Cerosulfat durch direktes starkes Glühen in Dioxyd überzuführen; dadurch wird jedoch das Cerioxyd für Oxydationen ungeeignet, weil es in dieser stark geglühten Form für Schwefelsäure schwer angreifbar ist.

III. Oxydation des m-Xylols mit Cerdioxyd in schwefelsaurer Lösung.

Zur Verwendung gelangte ein m-Xylol, das bei einem Barometerstande von 723 mm bei 135—137° überging.

Der für die Oxydation des Toluols benützte Apparat wurde aus praktischen Gründen in folgender Weise abgeändert:

In einem cylinderförmigen Kolben, oder einfacher, in einer guten, dünnwandigen Flasche befand sich ein zickzackförmig gebogener Rührer. Derselbe war in einem Glasrohr durch den Kork geführt und mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch, welcher mit Glyzerin geschmiert wurde (weil sich Öl und Fett nicht bewährte), luftdicht abgeschlossen. Das obere Ende des Rührers war fest mit einer Schnurscheibe verbunden, welche durch eine Wasserturbine in Umdrehung versetzt wurde.

Zum Eintragen des Cerdioxydes diente ein im Kork der Flasche sitzender Vorstoss und eine in demselben auf

und ab zu bewegende, unten breitgeschlagene Kupferstange, welche durch einen den Vorstoß verschließenden, durchlochten Kork geführt war. Mittelst dieser Anordnung war es möglich, den Zufluß des Oxydationsmaterials durch Verstellen der Kupferstange beliebig zu regeln. Letztere entfernte auch die infolge aufsteigender Dämpfe aus dem Cerdioxyd gebildeten Klumpen, welche eine Verstopfung des Materialzuführungskanals hervorriefen.

Die Flasche war ferner mittelst eines Rohres mit einem Kühler verbunden, der in einem mit Glaswolle gefüllten Vorstoß steckte, um den durch die Gasentwicklung mitgerissenen Kohlenwasserstoff zurückzuhalten.

Im eben beschriebenen Apparat wurden 30 g m-Xylol und ein Liter 65proz. Schwefelsäure auf 100° erwärmt und innerhalb zweier Stunden 195 g Cerdioxyd zugegeben. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in gleicher Weise wie beim Toluol.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit überhitztem Wasser destilliert. Die Destillate wurden in zwei Anteilen aufgefangen. In den ersten ging hauptsächlich unverändertes Xylol über; im zweiten kam ein gelbes Öl. Zurück blieb ein dicker Brei von saurem Cersulfat, auf welchem sich eine dünne Harzhaut befand. Beide Destillate wurden für sich ausgeäthert und die ätherische Lösung mit saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Die Bisulfitlösungen vereinigte ich und isolierte daraus durch Versetzen mit Soda und Ausäthern den vorhandenen Aldehyd. Derselbe besaß gelbe Farbe und einen Geruch nach bitteren Mandeln. Die Ausbeute belief sich auf 1.48 g. Das sind unter Abzug des wieder zurückgewonnenen Xylols $7^1/_2$ Proz. Seine Menge war daher zu gering, um ihn durch Destillieren reinigen zu können. Den Siedepunkt konnte ich aber nach der Methode von Sivoloboff[20]) zu 195—197° bei 730 m Barmst. bestimmen. Dieser Siedepunkt deckt sich mit dem für m-Toluylaldehyd $\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{3}{C}OH$ angegebenen. Isophtalaldehyd, dessen Entstehen nicht ausgeschlossen ist, ist fest; während das Öl

20) Sivoloboff, Ber. 19, 795.

auch bei tiefen Temperaturen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Zur Ueberführung des Aldehyds in die entsprechende Säure wurde das Öl längere Zeit der Luft ausgesetzt. Es bildeten sich dendritisch verzweigte Kristalle, die zur Reinigung in Natriumkarbonat gelöst, mit Salzsäure ausgefällt wurden. Aus Wasser und Alkohol unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd umkristallisiert, erhielt ich die Säure in wohlausgebildeten, prismatischen Nadeln. Sie zeigten nach weiterem dreimaligen Kristallisieren einen Schmelzpunkt von 109°, welcher mit dem der m-Toluylsäure übereinstimmt.

Den erhaltenen m-Toluylaldehyd benutzte ich zur Herstellung des Hydrazons und Urethanderivates.

Hydrazon- und Urethanverbindung des m-Toluylaldehyds.

Das Hydrazon stellte ich in bekannter Weise durch Versetzen des Aldehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin her. Durch die Reaktion war ein gelber Körper entstanden, der sich in Alkohol leicht löste. Zur Reinigung kristallisierte ich das Produkt zuerst in Methylalkohol und hierauf noch einigemal mit Äthylalkohol um und erhielt so das m-Tolylidenphenylhydrazon $\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{3}{C}H = N . NH . C_6H_5$ in Form wohlausgebildeter Blättchen vom Schmelzpunkt 86—87°. Am Lichte färbte es sich rötlich. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben über die Höhe des Schmelzpunktes. Moritz und Wolffenstein[21]) gaben ihn zu 84°, O. Rudolf[22]) zu 87—88.5° und E. Bornemann[23]) mit 91° an.

Die Urethanverbindung wurde durch Lösen von 3.1 g Urethan in 2.07 m-Toluylaldehyd bei etwa 40° gewonnen. Eventuell kann man auch einige Tropfen Alkohol zusetzen. Auf Zugabe von ein paar Tropfen Salzsäure bildete sich eine feste,

[21]) Moritz und Wolffenstein, Ber. 32, 2533.
[22]) O. Rudolf, Ann. 248, 100.
[23]) E. Bornemann, Ber. 17, 1468.

weiße Kristallmasse. Dieselbe wurde fein zerrieben und von dem Chlorwasserstoff durch Waschen mit Wasser befreit. Das Kondensationsprodukt ist in Alkohol sehr leicht löslich. Es zerlegt sich jedoch beim Erwärmen mit demselben durch Addition von Wasser in seine Komponenten, wenn der Alkohol nicht vollständig wasserfrei ist. Durch Spuren von Salzsäure wird die Zerlegung noch mehr befördert. Nach öfterem Kristallisieren aus Ligroin resultierte ein voluminöser Kristallbrei, der aus kleinen haarartigen Kristallen bestand. Sie besaßen einen Schmelzpunkt von 161—162°. Wie die Analyse beweist, entsteht diese Urethanverbindung durch Kondensation von einem Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen Urethan,

0.1778 g Substanz gaben bei 734 mm Barmst. und 18° 16.1 cm³ Stickstoff.

Gef.	Theor. für $C_{14}H_{20}O_4N_2$
10.09 Proz. N.	10.00 Proz. N.

$$\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{3}{C}H\begin{matrix}O\\+\\H\\H\end{matrix}\begin{matrix}\\\\HN.CO_2C_2H_5\\HN\ CO_2C_2H_5\end{matrix}=$$

$$\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{3}{C}H\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}+H_2O$$

m-Xyliden-Urethan.

Bemerkenswert sind die beim Reiben auftretenden elektrischen Eigenschaften des Urethanderivates, welche auch das Einfüllen der Substanz in das Verbrennungsschiffchen sehr erschwerten. Bei der geringsten Berührung mit dem Spatel versprüht der Körper nach allen Richtungen.

Die nach dem Ausziehen mit Bisulfit übrigbleibende ätherische Lösung, der mit Cerdioxyd erhaltenen Oxydationsprodukte des m-Xylols, behandelte ich mit kohlensaurem Natron, um die verhandene Säure abzuscheiden. In der so

erhaltenen Lösung war nur eine geringe Menge derselben vorhanden, die sich durch ihren Schmelzpunkt als m-Toluylsäure erwies.

Es hinterblieb schließlich eine ätherische Lösung, welche beim Abdestillieren des Äthers ein gelbes Öl ergab, das ich der fraktionierten Destillation im Vacuum unterwarf. Bei einem Druck von 13 mm ging zuerst von 35°—40° als Hauptmenge das unveränderte Xylol über, das mit einem Gewichte von 12 g = 40 Proz. der ursprünglichen Menge erhalten wurde.

Das Thermometer stieg dann ziemlich rasch. Bei 120° und 12 mm Druck wurde die Vorlage gewechselt und bis 165° beibehalten. Dieser Anteil war ein gelbliches, aromatisch riechendes Öel, dessen größte Menge von 160—165° destillierte.

Nach längerem Stehen schied die Fraktion einige weiße Kristalle ab, die vom Öl getrennt, auf Ton getrocknet und mit Äther gedeckt wurden. Sie reagierten sauer, lösten sich im Natriumkarbonat und fielen daraus mit Chlorwasserstoff wieder heraus. Der Schmelzpunkt hatte eine Höhe von 170°. Nach diesem Verhalten zu schließen, hatte man es hier mit einer Karbonsäure zu tun, die leider infolge ihrer geringen Menge nicht charakterisiert werden konnte.

Als dritte Fraktion erhielt ich von 165—185° (12 mm Druck) eine kleine Menge eines gelben, schwer beweglichen Öls.

Der Rückstand, welcher im Kolben verblieb, war eine geringfügige Quantität eines braunen Öls, das zum Teil erstarrte. Einen Abkömmling des Anthracens daraus zu isolieren, war nicht möglich.

Die aus sechs Versuchen erhaltenen verschiedenen Destillate wurden vereinigt und einer öfteren Fraktionierung unterworfen. Die Hauptmenge bildete schließlich eine von 164—165° und 11 mm Druck übergegangene Fraktion, ein klares, stark lichtbrechendes, fast geruchloses Öl. Bei der Analyse desselben lieferten 0.2935 g 0.2304 g Wasser und 0.9745 g Kohlensäure. Daraus berechnet sich 8.72 Proz. H und 90.56 Proz. C. Nach diesen Zahlen zu schließen, war

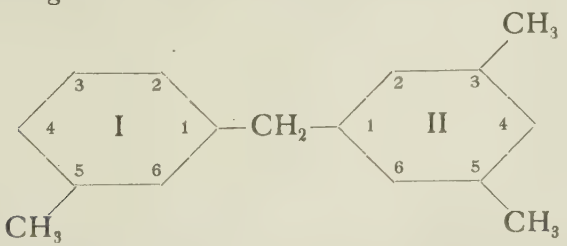
der Körper nicht vollständig rein. Das Öl zeigte auch saure Reaktion, weshalb ich es mit festem, kohlensaurem Natrium behandelte und nochmals destillierte.

Bei der Ausführung der Elementaranalyse ergaben 0.2113 g Substanz 0.7024 g CO_2 und 0.1695 g H_2O oder 90.67 Proz. C und 8.91 Proz. H.

Als Resultat dieser Analyse ergibt sich, daß ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}$ (mit theor. 91.43 Proz. C. und 8.57 Proz. H) vorliegt. Das kleine Kohlenstoffdefizit der Verbrennung dürfte, trotz des häufigen Fraktionierens, von einer geringfügigen, den Kohlenwasserstoff verunreinigenden Menge Aldehyds herrühren. Die Ursache beruht darauf, daß der Aldehyd aus der ätherischen Lösung nicht quantitativ zu entfernen war, obwohl des öfteren mit Bisulfit ausgeschüttelt wurde. Aus der bei niedriger Temperatur übergehenden Xylolfraktion konnte daher noch Aldehyd isoliert werden. Auch neben dem aus p-Xylol erhaltenen Kohlenwasserstoff wurde nachträglich, trotz der relativ hohen Temperaturen, bei welchen derselbe überging, Aldehyd nachgewiesen.

Die bei dem aus m-Xylol erhaltenen Kohlenwasserstoff angenommene Verunreinigung bestätigt auch die Tatsache, daß das Öl nach längerem Stehen saure Reaktion annahm; davon herrührend, daß sich der vorhandene Aldehyd durch den Luftsauerstoff zur Säure oxydierte.

Nach der analogen Bildungsweise des aus dem Toluol entstandenen p-Benzyltoluol dürfte der vorliegende Kohlenwasserstoff ein Trimethyldiphenylmethan (Xylyl-Xylol) von vielleicht folgender Konstitution sein:



Demnach ein $5_I 3_{II} 5_{II}$ Trimethyldiphenylmethan.

Zur Stütze des analythischen Befundes führte ich zuerst eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode aus, wozu ich den Beckmannschen Apparat und als Lösungsmittel Benzol benutzte.

	Benzol	Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht	
				Gef.	Berechn.
I.	12.225 g	0.0938 g	0.208°	196	210
II.		0.1798 g	0.377°	207	
III.		0.3077 g	0.640°	209	

Als Konstante benutzte ich für Benzol die von Hollemann[24]) angegebene Zahl K = 53.

Hierauf oxydierte ich das Trimethyldiphenylmethan mit Kaliumpermanganat. 2.72 g des Körpers wurden mit 850 cm³ einer 2proz. Permanganatlösung 14 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und verrührt. Fast alles Öl war von der Oberfläche verschwunden. Nach der Reduktion des unveränderten Permanganats mit Alkohol wurde das abgeschiedene Mangansuperoxyd abgenutscht und das Filtrat eingedampft. Den Salzrückstand nahm ich mit Wasser auf und filtrierte. Beim Ansäuren fiel aus dem Filtrat die entstandene Säure in Form eines weißen Niederschlages heraus. Dieselbe war in heißem Wasser schwer, in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich, esterifizierte sich jedoch mit letzterem sehr bald. Aus Wasser kristallisiert, fiel sie als mikrokristallinisches Pulver heraus. Der Schmelzpunkt lag über 300°. (Vielleicht Isophtalsäure.)

[24]) Hollemann, Org. Chemie, II. Aufl. pag. 18.

IV. Oxydation des p-Xylols mit Cerdioxyd in schwefelsaurer Lösung.

Mit der beim m-Xylol erwähnten Apparatur wurde unter ähnlichen Bedingungen auch das p-Xylol oxydiert.

Zu 30 g p-Dimethylbenzol gab ich 850 cm^3 Schwefelsäure (65proz.). Zu diesem Gemisch brachte ich unter Rühren und Erwärmen auf 100^0 in etwa zwei Stunden 200 g Cerdioxyd. Nachdem die Cerverbindung zugesetzt worden war, ließ ich 250 cm^3 Schwefelsäure zu dem entstandenen Brei zufließen und erwärmte noch einige Zeit zur Vervollständigung der Reaktion. Ich erhielt schließlich ein anisähnlich riechendes Produkt, das mit Wasser verdünnt im überhitzten Dampfstrom destilliert wurde. Am Anfang ging unzersetztes Xylol, später ein schweres, gelbliches Öl über. Das Ganze wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung von der wässerigen getrennt, und mit Bisulfit behandelt. Bei einigem Stehen schied sich eine vaselinartige Masse ab, die bald kristallinisch erstarrte. Nach dem Lösen der Kristalle durch Zusatz von Wasser wurde die ätherische Schichte im Scheidetrichter getrennt. Beim Versetzen der sauren Sulfitlösung mit Natriumkarbonat schied sich schon in der Kälte der p-Toluylaldehyd als eine milchähnliche Emulsion ab und wurde durch Erwärmen als gelbes, auf der Oberfläche der Salzlösung schwimmendes Öl erhalten. Dasselbe nahm ich in Äther auf. Nach dem Abdestillieren blieben 2 g Aldehyd zurück, welche einer Ausbeute von 6 Proz. bezogen auf das angewandte Xylol resp. 9 Proz. unter Abrechnung des verwendeten Überschusses von 10 g entsprechen. Einen spezifischen Pfeffergeruch, mit dem der p-Toluylaldehyd beschrieben wird, konnte ich nicht konstatieren. Zur Identifizierung desselben stellte ich daher das Hydrazon her.

1.71 g p-Toluylaldehyd brachte ich mit der äquimolekularen Menge einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zusammen. Bald setzte sich

ein rötlich-gelber, fester Körper ab, der mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es erwies sich von Vorteil, das Präparat in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator zu trocknen, widrigenfalls es sich sonst leicht an der Luft oxydiert. Ist das Hydrazon vollständig trocken, so ist es viel beständiger. Dem Lichte ausgesetzt nimmt es eine rote Farbe an, die beim Stehen im Dunkeln zum Teil wieder verschwindet. Dieses p-Tolylidenphenylhydrazon $\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{C}H = N_2HC_6H_5$ bildet gelbe Kristalle, welche sich unter der Lupe als Konglomerate von Prismen erweisen und den Schmelzpunkt 111.5—112° besitzen. In Äther und Alkohol löst es sich sehr leicht.

Diese Kennzeichen stimmen vollkommen mit den von V. Hanzlik und Al. Bianchi[25]) gemachten Angaben überein. Auch von dem p-Toluylaldehyd stellte ich die Urethanverbindung, ferner das Semikarbazidderivat her.

Semikarbazid- und Urethanverbindung des p-Toluylaldehyds.

I. 1.56 g p-Toluylaldehyd wurden mit einer alkoholischen Lösung von 1.45 g Kaliumacetat versetzt und dazu 1.3 g in Wasser gelöstes Semikarbazid-Chlorhydrat gegeben (molekulare Mengen). Es bildete sich sofort ein weißer Kristallbrei, den ich nach dem Behandeln mit Wasser filtrierte und aus Alkohol umkristallisierte. Beim langsamen Verdunsten des letzteren entstanden weiße, dünne Nadeln, bei schnellerem Erkalten des Alkohols flache Prismen. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte das p-Tolylidensemikarbazid einen Schmelzpunkt von 210—211°.

Die Stickstoffbestimmung beweist, daß das nach der Gleichung

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{C}OH + NH_2 . NH . CONH_2 = H_2O + \overset{1}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{4}{C}H = N . NH . CONH_2.$$

entstandene Semikarbazon vorliegt.

---

[25]) Hanzlik und Bianchi, Ber. 32, 1286.

0.1274 g Substanz gaben 27.2 cm^3 Stickstoff bei 730 mm Luftdruck und 18°.

Gef.:	Berechnet für $C_9H_{11}ON_3$
23.68 Proz. N.	23.72 Proz. N.

II. 4.06 g Urethan wurden durch schwaches Erwärmen in 2.74 g p-Toluylaldehyd gelöst und mit etwas Alkohol versetzt. Beim Hinzubringen von konzentrierter Salzsäure erstarrte das Ganze zu einer weißen Masse, welche mit Wasser fein verrieben, filtriert und mit Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol, in dem es sich sehr leicht löst, umkristallisiert, bekam ich weiße filzartige Nädelchen. War der Alkohol wasserhaltig, so trat eine durch den nun auftretenden Aldehydgeruch bemerkbare Zersetzung ein.

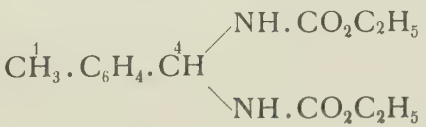
Das Kondensationsprodukt ist ebenso wie das m-Tolylidenurethan viel unbeständiger als das Homologe desselben, das Benzylidenurethan, welches nach C. Bischoff[26]) aus wässerigem Alkohol ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann.

Nach dreimaligem Kristallisieren aus mit absolutem Alkohol versetzten Ligroin erhielt ich einen voluminösen, aus haarähnlichen Kristallindividuen bestehenden Kristallbrei. Getrocknet zeigte die Substanz ein asbestartiges Aussehen und hatte einen Schmelzpunkt von 196.5°. Bei der geringsten Reibung wurde sie elektrisch.

0.1092 g des Körpers lieferten bei der Verbrennung 10.1 cm^3 Stickstoff. (Barmst. 725 mm und 17°).

Gef.:	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4N_2$
10.30 Proz.	10.00 Proz. N.

Die Analyse stimmt daher auf p-Tolyliden-Urethan,



[26]) C. Bischoff, Ber. 7. 635.

das durch Kondensation von zwei Molekülen Urethan mit einem Molekül p-Toluylaldehyd durch Wasserabspaltung entstanden.

Die von Aldehyd befreite ätherische Lösung der durch Oxydation des p-Xylols mit Cerdioxyd erhaltenen Körper wurde mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt. Beim Versetzen dieses Auszuges mit Salzsäure, fiel die in Lösung gegangene organische Säure als weiße Flocken heraus, welche aus alkoholhaltigem Wasser umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt der reinen Säure betrug 176° und war sonach mit dem der p-Toluylsäure identisch.

Die noch schließlich verbleibende ätherische Lösung des Oxydationsproduktes wurde getrocknet und der Äther abgedunstet. Es blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück. Dieselbe destillierte ich zur Entfernung des unveränderten Xylols bei gewöhnlichem Luftdruck, bis das Thermometer 220° zeigte. Aus dem bis zu dieser Temperatur übergegangenen Destillate konnte ich noch Aldehyd isolieren. Derselbe war demnach auch bei diesen Versuchen aus der ätherischen Lösung nicht vollkommen zu entfernen. In gleicher Weise verhielt sich der im Kolben verbliebene, bräunliche Rückstand; denn er gab mit Bisulfit gleichfalls die weiße Aldehyddoppelverbindung. Dieselbe wurde von dem Öle getrennt, letzteres mit Natriumkarbonat entsäuert und Chlorcalcium getrocknet. Das Öl, welches ebenfalls einen Kohlenwasserstoff vorstellt, wog 8 g. Dies entspricht einer Ausbeute von 27 Proz., unter Abrechnung des Xylolüberschusses von 40 Proz.

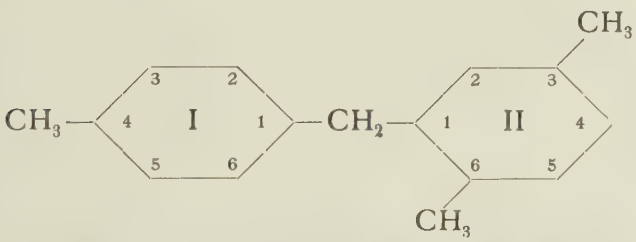
Im Vacuum der fraktionierten Destillation unterworfen, ging der gesamte Kohlenwasserstoff von 140—170° über. Nach weiterem viermaligem Fraktionieren unter vermindertem Druck, resultierte am Schluß als Hauptmenge ein bei 168° und 16 mm Druck erhaltenes Destillat. Es war ein stark lichtbrechendes, schwach violett fluoreszierendes, farb- und geruchloses Öl, das mit saurem schwefligsaurem Natrium und Soda keine Reaktion mehr zeigte.

Bei der Elementaranalyse gaben:

I. 0.2535 g Substanz 0.2032 g H_2O und 0.8434 g CO_2.
II. 0.1972 „ „ 0.1578 „ „ „ 0,6561 „ „

Gef.:	I.	II.
	90.75 Proz. C.	90.75 Proz. C.
	8.90 „ H.	8.88 Proz. H.

Für den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{18}$ berechnet sich theoretisch 91.42 Proz. C. und 8.58 Proz. H. Dieses Diphenylmethanderivat dürfte nach Analogie mit den anderen Kohlenwasserstoffen wohl die folgende Konstitution besitzen.



$4_I, 3_{II}, 6_{II}$ Trimethyldiphenylmethan.

Die geringfügige Sauerstoffmenge, welche sich eventuell aus den Analysenresultaten berechnen ließe, dürfte von minimalen Mengen eines Benzophenonderivates herrühren. In der Tat zeigte sich auch bei der mit dem Kohlenwasserstoff versuchten Semikarbazidreaktion eine Spur einer Kristallabscheidung. Da die Siedepunkte, sowohl des Kohlenwasserstoffes wie der Verunreinigung des Ketons sehr nahe beisammen liegen dürften [27]), so war natürlich an eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht zu denken.

Der analytische Befund wurde durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung sicher gestellt.

---

[27]) A. Klages und P. Allendorf stellten an einem Benzolring trimethyliertes Benzophenon her, das fast denselben Siedepunkt wie der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff aufwies. (Ber. 31, 1001).

	Benzol	Substanz	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht	
				Gef.	Berechn.
I.	10,569	0.1053 g	0.261°	202	210
II.		0.2115 g	0.508°	209	
III.		0.3080 g	0.728°	212	

Auch bei diesem Kohlenwasserstoff versuchte ich durch Oxydation die Konstitution festzustellen.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

I. 4.74 g des bei 168° und 16 mm Druck destillierenden Öles wurden mit 1071 cm³ einer 2proz. Kaliumpermanganatlösung 12 Stunden auf dem Sandbade unter Rühren zum Sieden erhitzt. Auf der Oberfläche schwammen nach dieser Zeit noch ziemlich viel Öltröpfchen. Um jedoch eine weitergehende Oxydation zu vermeiden, wurde abgebrochen. Ich entfärbte hierauf das unveränderte Permanganat und nutschte den ausgefallenen Braunstein ab. Das Filtrat dampfte ich ein, zog den Rückstand mit Wasser aus und filtrierte das Ungelöste ab. Im nun erhaltenen Filtrat bewirkte Chlorwasserstoff eine weiße Fällung einer Säure. Dieselbe war in Äther, Benzol, Eisessig unlöslich, schwer löslich im heißen Wasser, leichter in Alkohol. Beim Umkristallisieren aus mit Alkohol versetztem Wasser fiel dieselbe als weißes Pulver heraus. Bei einem zweiten Versuche, das Pulver mit der gleichen Menge des Lösungsmittels wie bei der vorigen Kristallisation aufzulösen, zeigte sich, daß hierbei ein ziemlicher Rückstand blieb, woraus man schließen möchte, daß die Säure jetzt schwerer löslich geworden war. Den unlöslichen Teil unterwarf ich in der Vermutung, daß eine reinere Substanz vorliegen würde, einer Titration, um die Basizität der Säure zu bestimmen.

0.0624 g des Körpers wurden mit 8.54 cm³ Zehntel-Normal-Natronlauge aufgelöst und Phenolphtaleïn als Indikator

zugesetzt. Zum Zurücktitrieren waren 1.09 cm³ Zehntel-Normal-Salzsäure nötig, so daß zur Neutralisation der Säure 7.45 cm³ $\frac{NaOH}{10}$ erforderlich sind. Wäre die Substanz Terephtalsäure, so würden derselben theoretisch 7.53 cm³ $\frac{NaOH}{10}$ äquivalent sein. Letztere Zahl stimmt genügend mit der gefundenen überein und berechtigt zu dem Schluß, daß obige Vermutung über die Art der Säure zutrifft. Terephtalsäure muß in der Tat durch oxydative Spaltung des Trimethyldiphenylmethans entstehen.

II. Bei einem zweiten Oxydationsversuche des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat erhielt ich dieselben Resultate. Die Oxydation führte ich diesmal mit einer 4proz. Permanganatlösung aus und erhitzte 10 g Kohlenwasserstoff mit 1130 cm³ derselben während 19 Stunden. Trotz dieser langen Zeit war nur die Hälfte des Kohlenwasserstoffs verändert worden. Die weitere Verarbeitung der Lösung war die gleiche wie im vorhergehenden Falle.

Die schließlich resultierende Säure wurde durch Lösen in Natriumkarbonat und Ausfällen der heißen Salzlösung mit Chlorwasserstoff unter Vermeidung eines Überschusses des letzteren kristallinisch erhalten. Die Kristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop teils als tafelförmig, teils als pyramidenähnliche Formen. Es schienen daher mindestens zwei Säuren vorzuliegen. Auch die Titration weist darauf hin.

Bei derselben wurden 0.1207 g Substanz mit 15.39 cm³ $\frac{NaOH}{10}$ etwas erwärmt und nach dem Abkühlen die überschüssige Lauge mit 1.82 cm³ $\frac{HCl}{10}$ zurückgemessen. Verbraucht wurden daher zur Neutralisation 13.57 cm³ $\frac{NaOH}{10.}$ Da eine der angewandten Substanzmenge gleiche Quantität Phtalsäure 14.54 cm³, eine bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mögliche Trikarbonsäure des Diphenylmethans dagegen 12.07 cm³ verlangt, der erhaltene Wert also in der Mitte zwischen beiden liegt, so liegt die Vermutung nahe,

daß wir es hier mit einem Gemisch der Säuren zu tun haben. Ich versuchte eine Trennung beider mit Hilfe des Methylesters zu erreichen, da die Löslichkeit der Säuren im Wasser außerordentlich gering ist. Leider gelang dies nicht. Dagegen konnte mit Sicherheit die Anwesenheit von Terephtalsäure festgestellt werden.

Die Herstellung des Esters führte ich folgendermaßen aus. 1.75 g der Säure wurden mit 4.64 g Phosphorpentachlorid vermischt. Nach einiger Zeit trat eine heftige Reaktion ein, die ich durch Erwärmung auf dem Wasserbade vervollständigte. Nachdem sich alles verflüssigt hatte, ließ ich das Reaktionsprodukt erkalten und goß es in Methylalkohol ein. Der Ester schied sich, besonders beim Reiben mit dem Glasstabe, in fester Form ab. Mit doppelkohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und des öftern aus Methylalkohol umkristallisiert, resultierten kleine, radialgruppierte Prismen, welche leicht in Äther, Benzol, Äthylalkohol, schwerer in heißem Wasser löslich waren. Trotz wiederholten Kristallisierens gelang es aber nicht, einen konstanten Schmelzpunkt zu bekommen. Ein Teil schmolz schon bei 111—112°, der Rest jedoch erst bei 118°. Auch bei der Behandlung mit anderen Lösungsmitteln war die beabsichtigte Trennung nicht möglich.

Bei einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung des Esters erniedrigten 0.0858 g desselben, in 9.428 g Benzol gelöst, den Gefrierpunkt des Benzols um 0.163°. Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 289.

Auch dieser Wert liegt in der Mitte zwischen dem der Molekulargewichte des Terephtalsäuredimethylesters (194) und des Diphenylmethantrikarbonsäuretrimethylesters (342). Auch ein Ketoderivat des letzteren wäre nicht ausgeschlossen, ändert jedoch am Molekulargewicht nicht viel.

Es blieb nichts mehr anderes übrig, als auf kristallographischem Wege eine Aufklärung zu schaffen. Herr Dr. Ries vom mineralogischen Institut der Akademie der Wissenschaften hatte die Freundlichkeit, diese Untersuchung auszuführen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten

Dank aussprechen möchte. Nach Angaben des genannten Herrn bestand der Ester aus rhombischen Kristallen und solchen, welche bei 16° auslöschten. Die rhombischen Kristalle besaßen den Habitus des Terephtalsäureesters, wie sich durch Vergleich mit einem besonders dargestellten Präparat feststellen ließ. Dies würde die früher erwähnte Annahme nur bekräftigen.

III. Es war vorauszusehen, daß durch stärkere Oxydationsmittel, beispielsweise Chromsäure, Terephtalsäure entstehen mußte. 4.8 g Kohlenwasserstoff wurden am Rückflußkühler mit einer Lösung von 21 g Kaliumbichromat, 29 g Schwefelsäure und 34 g Wasser auf dem Sandbade sechs Stunden erhitzt. Das Gemisch hatte nach dieser Zeit seine Farbe vom Roten ins Grüne verändert. Nach dem Abdestillieren des unveränderten Kohlenwasserstoffs mit Wasserdampf filtrierte ich. Der dabei erhaltene Rückstand wurde mit kohlensaurem Natrium behandelt und das Gelöste von dem ungelösten Chromoxyd und den Harzen getrennt. Das Filtrat extrahierte ich zur Entfernung der letzten Kohlenwasserstoffspuren mit Äther und fällte mit Salzsäure die Säure aus. Diese zeigte infolge der starken Beimengungen von Harzen eine bräunliche Farbe. Sie löste sich in Alkohol, Aceton, Äther und schwer in heißem Wasser. Zur Beseitigung der Harze wurde die Säure, ebenso deren Natriumsalz mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt; jedoch ohne Erfolg. Die erhaltene Lösung ließ sich beim Kochen mit Tierkohle zum Teil entfärben; sie setzte beim Verdunsten des Acetons am Rand des Kristallisationsgefäßes gelbe, schmierige Harze ab, während am Boden ein fast weißes Pulver ausfiel. Letzteres zeigte sich beim Wiederholen dieser Manipulation als beinahe unlöslich in Aceton. Es scheinen demnach die Harzverunreinigungen die Löslichkeit befördert zu haben. Bei einer Schmelzpunktbestimmung zeigte das aufgelöste Produkt bis 300° keine Veränderung des Aggregatzustandes.

Die Säure verwandelte ich mit PCl_5 erst in das Chlorid und letzteres mit Methylalkohol in den Ester. Beim Kristallisieren desselben fielen anfänglich Blättchen, später

prismenartige Formen heraus. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 139°. Die Kristalle löschten bei 190° aus.

Wie ein Vergleichspräparat, zeigten sie besonders nach dem Brachypinakoid starke Entwicklung, so daß vollkommene Uebereinstimmung des Esters mit dem schon von Bayer hergestellten und von Muthmann[28]) kristallographisch untersuchten Terephtalsäuredimethylester besteht.

[28]) Bayer, Ann. 245, 141.